

FLAME-RETARDANT AROMATIC POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT

Patent Number: ☐ EP1164170

Publication date: 2001-12-19

Inventor(s): KAMESHIMA TAKASHI (JP); NAKANO SHINJI (JP); TADA YUJI (JP); NISHIOKA YOICHI (JP); TAKASE HIROYUKI (JP); YABUHARA TADAO (JP)

Applicant(s): OTSUKA CHEMICAL CO LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP2001131409

Application Number: EP20000971824 20001107

Priority Number (s): WO2000JP07812 20001107; JP19990317880 19991109

IPC Classification: C08L77/10; C08L85/02; C08J5/00; C08K5/5399; C08K7/04; C08K3/22

EC Classification: C08K7/04, C08L77/10, C08K3/22, C08K5/5399, C08K7/02, C08L85/02

Equivalents: AU1057701, JP3122818B2, ☐ US6521689, ☐ WO0134704

Cited patent(s): EP0881264; US4094856; WO0009518

11A

Abstract

An object of this invention is to impart excellent flame retardancy to an aromatic polyamide resin without use of a halogen compound which is responsible for generation of gases harmful to the human body and without decreasing preferred properties (e.g. mechanical properties, and molding processability) inherently possessed by aromatic polyamide resins, the flame-retardant aromatic polyamide resin composition of this invention comprising (a) 100 parts by weight of an aromatic polyamide resin, (b) 0.1 to 100 parts by weight of a crosslinked phosphazene compound which is a compound crosslinked with a crosslinking group, such as phenylene groups, the crosslinking group being interposed between the two oxygen atoms left after the elimination of phenyl groups from the phosphazene compound, no free hydroxyl group being present in the molecule, the amount of all phenyl groups in the crosslinked compound being 50 to 99.9% based on the total amount of the phenyl groups in the phosphazene compounds, (c) 1 to 60 parts by weight of an inorganic fibrous substance and (d) 1 to 60 parts by weight of magnesium hydroxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131409
(P2001-131409A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード* (参考)
C 0 8 L 77/10		C 0 8 L 77/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/5399		C 0 8 K 5/5399	
	7/02		7/02
// (C 0 8 L 77/10		(C 0 8 L 77/10	
85: 02)		85: 02)	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-317880	(71) 出願人	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 27 号
(22) 出願日	平成11年11月 9 日 (1999. 11. 9)	(72) 発明者	薮原 忠男 徳島県徳島市一宮町西丁166
		(72) 発明者	多田 祐二 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
		(72) 発明者	中野 真司 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外 8 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 人体に有害なガス発生の原因となるハロゲン化合物を用いることなく、また芳香族ポリアミド樹脂が本来有する好ましい特性（機械特性、成形加工性等）を損なうことなく、芳香族ポリアミド樹脂に優れた難燃性を付与することを課題とする。

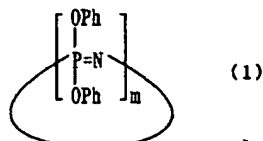
【解決手段】 (a) 芳香族ポリアミド樹脂100重量部に、(b) 架橋ホスファゼン化合物0.1～100重量部、(c) 無機繊維状物質1～60重量部及び(d) 水酸化マグネシウム1～60重量部を配合してなる難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族ポリアミド樹脂100重量部に、(b) 架橋ホスファゼン化合物0.1～100重量部、(c) 無機繊維状物質1～60重量部及び(d) 水酸化マグネシウム1～60重量部を配合してなる難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

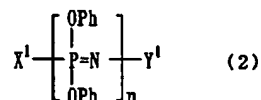
【請求項2】 (b) 成分の架橋ホスファゼン化合物が、一般式(1)

【化1】



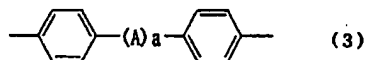
〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)

【化2】



〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)(OPh)を示し、Y¹は基-P(OPh)₃又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10000の整数を示す。Phは前記に同じ。〕で表される鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)

【化3】



〔式中Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(i) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(ii) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(iii) 分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物である請求項1に記載の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 無機繊維状物質が、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム、繊維状石膏、繊維状珪酸アルミニウム、繊維状珪酸カルシウム、繊維状炭化珪素、繊維状炭化チタン、繊維状窒化珪素、繊維状窒化チタン、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊

維、ジルコニア繊維、ガラス繊維及び石英繊維から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～請求項3に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリアミド樹脂は、耐熱性、機械特性、成形加工性、耐薬品性等に優れ、自動車部品、電気・電子部品、機械部品等として広く使用されている。これらの用途では、発熱による発火等を防止するために、芳香族ポリアミド樹脂に難燃剤を配合して該樹脂を難燃化することが必要となる。とりわけ、電気・電子部品用途では、UL規格(Underwriters Laboratories, Inc., Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials)でV-0(燃焼が一定時間以上継続せず、綿を発火させる溶融滴下(ドリップ)がない)という特に高い難燃性が要求される。

【0003】 芳香族ポリアミド樹脂に難燃剤を配合した難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物としては、今日まで種々の提案がなされており、例えば、芳香族ポリアミド樹脂に臭素化ポリスチレンと酸化アンチモンとを配合した組成物(特開平6-263985号公報、特開平6-263986号公報)、芳香族ポリアミド樹脂に臭素化ポリスチレンと水酸化マグネシウム等を配合した組成物(特開平7-196875号公報)、芳香族ポリアミド樹脂にハロゲン置換されたホスファゼン化合物を配合した組成物(特開昭49-133470号公報、特開昭49-132149号公報)等を挙げることができる。

【0004】 しかしながら、これらの組成物に難燃剤として配合されているハロゲン化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起するを避け得ない。また、火災等により樹脂成形物が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生するという問題点を有している。

【0005】 一方、ハロゲン化合物を含まない難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物としては、例えば、芳香族ポリアミド樹脂に無機充填剤、赤燐、メラミンシアヌレート等を配合した組成物(特開昭55-161848号公報)、芳香族ポリアミド樹脂にフェノール樹脂、アルデヒド樹脂、赤燐、充填剤等を配合した組成物(特開昭54-25956号公報、特開昭54-80357号公報)等が知られている。

【0006】 しかしながら、これらの組成物は、いずれも赤燐を含有しているため、該組成物を成形して得られ

る成形体が著しく着色するのを避け得ず、上記用途に使用し難くなるという問題点を有している。また、特開平9-183864号公報には、芳香族ポリアミド樹脂にホスホリルアミド系化合物、シアヌル酸等を配合した組成物が開示されている。この組成物は、ハロゲン化合物及び赤燐のいずれも含有していないが、該組成物を成形して得られる成形体の難燃性及び機械特性は十分満足できるものではない。

【0007】更に、ハロゲンを含有しないリン酸エステル化合物が、熱可塑性樹脂の難燃剤として汎用されており、斯かるリン酸エステル化合物が配合された難燃性樹脂組成物も数多く提案されている。ここでハロゲンを含有しないリン酸エステル化合物としては、例えばレゾルシノールービス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノーンービス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールーAービス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールーSービス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールービス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノーンービス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーAービス（ジトリルホスフェート）、ビスフェノールーAービス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーSービス（ジキシリルホスフェート）等が知られている。しかしながら、これらのリン酸エステル化合物を配合した場合には、樹脂成形物が燃焼する際に、樹脂が溶融滴下（ドリップ）するのを十分に防止することはできない。従って、これらのリン酸エステル化合物を樹脂に配合しても、UL-94規格のV-0に適合する難燃性樹脂組成物及び成形体を得ることはできない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、人体に有害なガス発生の原因となるハロゲン化合物を用いることなく、また芳香族ポリアミド樹脂が本来有する好ましい特性（機械特性、成形加工性等）を損なうことなく、芳香族ポリアミド樹脂に優れた難燃性を付与することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、芳香族ポリアミド樹脂に下記に示す特待の化合物を特定割合で配合した場合に、所望の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物が得られることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0010】本発明によれば、(a) 芳香族ポリアミド樹脂100重量部に、(b) 架橋ホスファゼン化合物0.1~100重量部、(c) 無機繊維状物質1~60重量部及び(d) 水酸化マグネシウム1~60重量部を配合してなる難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物が提供される。

【0011】また、本発明によれば、上記難燃性ポリアミド樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体が提供される。

族ポリアミド樹脂成形体が提供される。

【0012】本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物は、下記に示す多くの利点を有している。

【0013】(1) 本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物はハロゲン化合物を含有せず、従って樹脂成形時にハロゲン化合物が熱分解してハロゲン化水素等を発生し、金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起することはない。

【0014】(2) 火災等により本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形物が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生することがない。

【0015】(3) 本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物及び成形体は、UL規格のV-0に相当する優れた難燃性を備えている。

【0016】(4) 本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体が燃焼する際に、樹脂が溶融滴下することがない。即ち、本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体は、燃焼時のドリップ防止性を備えている。

【0017】(5) 本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体は、芳香族ポリアミド樹脂が本来有している機械特性、成形加工性等の好ましい特性が損なわれることなく、そのまま保持している。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物は、芳香族ポリアミド樹脂、架橋ホスファゼン化合物、無機繊維状物質及び水酸化マグネシウムを必須成分として含有する。

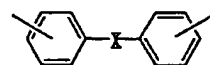
【0019】芳香族ポリアミド樹脂

本発明において、芳香族ポリアミド樹脂としては、2価の芳香族環残基及び2価の複素環残基から選ばれる2価残基とアミド残基（-CONH-）とが結合してなる繰返し単位を主鎖中に含有するものであれば特に制限されず、従来公知のものをいずれも使用できる。

【0020】ここで2価の芳香族残基としては、例えば、フェニレン基、アルキレンフェニレン基、ジアルキレンフェニレン基、ビフェニレン基、一般式

【0021】

【化4】



【0022】〔式中Xは炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、基-CO-又は基-SO₂-を示す。〕で表される基、ナフタレン基等を挙げることができる。また、2価の複素環残基としては、例えば、2価のチアゾール残基、2価のベンゾイミダゾール残基等を挙げることができる。これらの2価残基の芳香族環又は複素環上には、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基等の1種又は2種以上が置換していてもよい。

【0023】2価の芳香族環残基とアミド残基とが結合

してなる繰り返し単位を主鎖中に含有する芳香族ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミドMXD6樹脂、変性ナイロン6T樹脂、ポリフェニレンイソフタルアミド、ポリフェニレンテレフタルアミド、ポリベンズアミド、ポリアミドイミド、ポリアミドエステル、ポリアミドヒドラジド、ポリスルホンアミド、ポリアミドイミドエステル等を挙げることができる。

【0024】2価の複素環残基とアミド残基とが結合してなる繰り返し単位を主鎖中に含有する芳香族ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミドベンズイミダゾール、ポリチアゾールアミド等を挙げることができる。

【0025】これらの芳香族ポリアミド樹脂の中でも、2価の芳香族残基とアミド残基とが結合してなる繰り返し単位を主鎖中に含有する芳香族ポリアミド樹脂が好ましく、更に、テレフタル酸、イソフタル酸等の二塩基酸とヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等のジアミンとからなる主鎖を有する芳香族ポリアミド樹脂、アジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等のジアミンとからなる主鎖を有する芳香族ポリアミド樹脂等が特に好ましい。

【0026】芳香族ポリアミド樹脂は、-CONH-以外に、-CO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-CO-CO-NH-、-CH₂-等の結合単位を含んでいるものであってもよい。本発明では、これら結合単位の総量の10モル%以上が-CONH-である芳香族ポリアミド樹脂を好ましく使用できる。

【0027】本発明で使用する芳香族ポリアミド樹脂は、例えば、「高分子合成の実験法、大津隆行・木下雅悦著、(株)化学同人、1988年3月15日発行」第309～330頁、「重縮合と重付加、高分子学会高分子実験学編集委員会編、共立出版(株)、昭和55年8月15日発行」第83～103頁、「第4版実験化学講座・第28巻、(社)日本化学会編、丸善(株)、平成4年5月6日発行」第252～287頁、特公昭35-14399号公報、特公昭35-13247号公報、特公昭47-10863号公報、特公昭42-15637号公報その他の多数の公知文献に記載の方法により容易に製造される。

【0028】本発明では、芳香族ポリアミド樹脂に他の樹脂を混合することができる。このような樹脂の具体例としては、例えば、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 12、ポリアミド4, 6等の脂肪族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン樹脂、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・マレイン酸・アクリロニ-

リル共重合体、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリカーボネート、液晶ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。芳香族ポリアミド樹脂と他の樹脂との混合割合は特に制限されず、該樹脂の芳香族ポリアミド樹脂に対する相溶性、混合して得られる樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて適宜選択できるが、通常は芳香族ポリアミド樹脂100重量部に対して他の樹脂を200重量部以下、好ましくは100重量部以下、より好ましくは50重量部以下とすればよい。

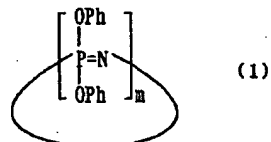
【0029】架橋ホスファゼン化合物

本発明では、ホスファゼン化合物として架橋ホスファゼン化合物を使用する。

【0030】架橋ホスファゼン化合物としては、例えば一般式(1)

【0031】

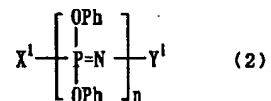
【化5】



【0032】〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)

【0033】

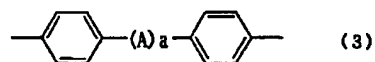
【化6】



【0034】〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10000の整数を示す。Phは前記に同じ。〕で表される鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)

【0035】

【化7】



【0036】〔式中Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(i)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(ii)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50

～99.9%であり、且つ(iii)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物等を挙げることができる。

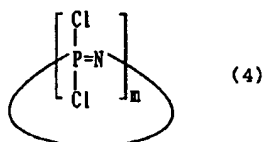
【0037】上記架橋フェノキシホスファゼン化合物は、(i)～(iii)の特徴を有することから、従来のフェノキシホスファゼン化合物よりも一段と優れた難燃性を芳香族ポリアミド樹脂に付与することができる。

【0038】上記架橋フェノキシホスファゼン化合物の中でも、一般式(1)においてmが3～8の環状フェノキシホスファゼン及び/又は一般式(2)においてnが1000～5000の整数である鎖状フェノキシホスファゼンであり、一般式(3)においてa=1、Aが基-C(CH₃)₂-、基-SO₂-及び基-S-から選ばれる少なくとも1種であるビフェニレン基である架橋フェノキシホスファゼン化合物が特に好ましい。

【0039】上記架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、一般式(4)

【0040】

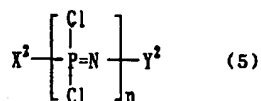
【化8】



【0041】〔式中mは前記に同じ。〕で表される環状ジクロルホスファゼン及び一般式(5)

【0042】

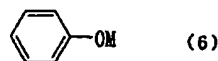
【化9】



【0043】〔式中X²は基-N=P(Cl)₃又は基-N=P(O)Cl₂を示し、Y²は基-PCl₄又は基-P(O)Cl₂を示す。nは前記に同じ。〕で表される鎖状ジクロルホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)

【0044】

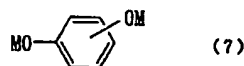
【化10】



【0045】〔式中Mはアルカリ金属を示す。〕で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)

【0046】

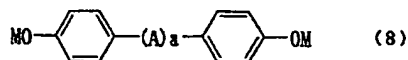
【化11】



【0047】〔式中Mは前記に同じ。〕で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)

【0048】

【化12】



【0049】〔式中A、a及びMは前記に同じ。〕で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ(第一工程)、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させる(第二工程)ことにより製造できる。

【0050】上記の製造法において、原料の一つとして使用される、一般式(4)及び一般式(5)で表されるジクロルホスファゼン化合物は、例えば、特開昭57-87427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等に記載の公知の方法に従って製造できる。その一例を示せば、まずクロルベンゼン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン(又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素)とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩酸することで製造できる。

【0051】一般式(6)で表されるアルカリ金属フェノラートとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばナトリウムフェノラート、カリウムフェノラート、リチウムフェノラート等を挙げることができる。これらアルカリ金属フェノラートは1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0052】一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラートにおいて、2つの基-OM(Mは上記に同じ)は、オルト、メタ又はパラのいずれの位置関係にあってもよい。該アルカリ金属ジフェノラートの具体例としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール等のアルカリ金属塩を挙げることができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0053】一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートとしては、例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノール-A)、4,4'-スルホニルジフェノール(ビスフェノール-S)、4,4'-チオジフェノール、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0054】本発明では、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートをそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを混合して使用してもよい。

【0055】上記の製造法の第一工程においては、ジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フ

フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応により全て消費されないように、即ちジクロロホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応によっても尚残存しているように、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノラートの両-O-M基(Mは前記に同じ)がジクロロホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量は、ジクロロホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノラートの合計量で通常0.05~0.9当量程度、好ましくは0.1~0.8当量程度とすればよい。

【0056】上記の製造法の第二工程においては、上記第一工程で生成する化合物中の塩素原子及びフリーの水酸基が全てアルカリ金属フェノラートとの反応によって全て消費されるように、アルカリ金属フェノラートの使用量を調節することが望ましい。本発明では、アルカリ金属フェノラートの使用量は、ジクロロホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、通常1~1.5当量程度、好ましくは1~1.2当量程度とすればよい。

【0057】本発明では、アルカリ金属フェノラート(第一工程及び第二工程で用いる合計量)とアルカリ金属ジフェノラートとの使用割合(アルカリ金属ジフェノラート/アルカリ金属フェノラート、モル比)は、通常1/2000~1/4程度、好ましくは1/20~1/6程度とすればよい。

【0058】第一工程及び第二工程の反応は、各々通常室温~150℃程度、好ましくは80~140℃程度の温度下に行われ、通常1~12時間程度、好ましくは3~7時間程度で終了する。第一工程及び第二工程の反応は、いずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等の有機溶媒中にて行われる。

【0059】上記反応により製造される架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、洗浄、汙過、乾燥等の通常の単離方法に従い、反応混合物から容易に単離、精製できる。

【0060】該架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分解温度が250~400℃の範囲内にある。

【0061】また、該架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、一般式(1)の環状フェノキシホスファゼン及び/又は一般式(2)の鎖状フェノキシホスファゼン中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、好ましくは70~90%である。

【0062】尚、一般式(2)における末端基X¹及びY¹は反応条件等により変化し、通常の反応条件で、例

えば非水の系で温和な反応を行った場合には、X¹が-N=P(OPh)₃、Y¹が-P(OPh)₃の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、X¹が-N=P(OPh)、Y¹が-P(O)(OPh)₂の構造のものが混在する状態となる。

【0063】本発明の樹脂組成物において、ホスファゼン化合物の配合量は、芳香族ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.1~100重量部、好ましくは1~40重量部とする。0.1重量部未満では、芳香族ポリアミド樹脂にUL規格のV-0に相当する難燃性を付与し得ない場合がある。一方、100重量部を超えて配合した場合、それ以上の難燃性の向上は認められないばかりか、得られる成形物の機械物性等が低下する。

【0064】無機繊維状物質

本発明において、無機繊維状物質としては、繊維状の無機物質である限り特に制限はなく、従来公知のものを広く使用することができる。無機繊維状物質としては、具体的には、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛(特公昭60-5529号公報、特公平3-51657号公報等)、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム(特開昭60-11223号公報、特開昭61-210000号公報等)、繊維状石膏(特公昭58-12235号公報、特公昭58-34410号公報等)、繊維状珪酸アルミニウム(特公平4-76956号公報、特公平7-96480号公報等)、繊維状珪酸カルシウム(特開平8-319199号公報、特開平9-40840号公報等)、繊維状炭化珪素(特開昭56-109811号公報、特公平1-4999号公報等)、繊維状炭化チタン(特公昭59-45638号公報、特開昭62-250225号公報等)、繊維状窒化珪素(特開昭57-17499号公報、特開昭57-17500号公報)、繊維状窒化チタン(特開平2-221198号公報、特開平7-173000号公報)、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維、ジルコニア繊維、ガラス繊維、石英繊維等を挙げることができる。

【0065】これら無機繊維状物質の中でも、形状異方性を有するものが好ましい。このような無機繊維状物質としては、具体的には、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム、繊維状石膏、繊維状珪酸アルミニウム、繊維状珪酸カルシウム、繊維状炭化珪素、繊維状炭化チタン、繊維状窒化珪素、繊維状窒化チタン等の形状異方性を有するものが好ましく、繊維状チタン酸アルカリ金属、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化チタン、繊維状珪酸カルシウ

ム等の形状異方性を有するものが特に好ましい。斯かる無機繊維状物質の中でも、殊に平均繊維径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度、平均繊維長が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度で、アスペクト比(繊維長/繊維径)が通常5以上、好ましくは10以上のものが好適である。

【0066】更に、これらの無機繊維状物質の中でも、 $\text{pH} 6.0 \sim 9.5$ のものを使用するのが好ましい。ここで、無機繊維状物質の pH とは、無機繊維状物質の1.0重量%懸濁水(脱イオン水を使用)を10分間攪拌後、 20°C で測定した pH 値をいう。無機繊維状物質の pH が9.5を大幅に越えると、芳香族ポリアミド樹脂の物性の低下及び耐熱変色性の低下が起る場合があり、好ましくない。一方 pH が6.0を極端に下回ると、得られる樹脂組成物の強度の向上効果が低下するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因にもなるので、好ましくない。

【0067】これらの無機繊維状物質は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0068】本発明組成物において、無機繊維状物質の配合量は、芳香族ポリアミド樹脂100重量部に対して1~60重量部、好ましくは5~40重量部とする。1重量部未満では、溶融滴下(ドリップ)の防止効果が不十分になる。一方、60重量部を超えると、難燃剤であるホスファゼン化合物の相対的濃度が下がり、得られる樹脂組成物の難燃性が低下する。

【0069】水酸化マグネシウム

本発明においては、水酸化マグネシウムは、架橋ホスファゼン化合物及び無機繊維状物質と共に相乗的に作用して、樹脂成形物が燃焼する際に、樹脂が溶融滴下(ドリップ)するのを防止する効果を発揮する。

【0070】本発明で使用する水酸化マグネシウムとしては、市販品及び合成品のいずれでもよいが、揮発分含量(120°C 、1時間) $0.01 \sim 1$ 重量%、平均粒子径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積(BET(Brunauer-Emmett-Teller)法) $0.1 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ のものを使用するのが好ましい。このような水酸化マグネシウムの中でも、揮発分含量 $0.05 \sim 0.5$ 重量%、平均粒子径 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ のものが特に好ましい。尚、平均粒子径は、(株)堀場製作所製の堀場・自然、遠心沈降式、自動粒度分布測定装置「CAPA-300」を使用して測定されたものである。

【0071】揮発分含量が 0.01 重量%未満では、酸化マグネシウムの副生による難燃性の低下が起こる恐れがある。一方、1重量%を著しく超えると、樹脂との混練時に揮発成分が樹脂の機械物性の低下を引き起こす場合がある。平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さい場合や比表面積が $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、水酸化マグネシウムの取り扱いが難しくなる。一方、平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ より大きい場合や比表面積が $500 \text{m}^2/\text{g}$ より大きい場合には、樹脂との混練時に分散を充分に行うことができず、得られる組成物に充分な難燃性を付与することが困難になる。

【0072】水酸化マグネシウムは、脂肪酸、脂肪酸塩、シリコン系化合物、エポキシ系化合物等で被覆してもよい。脂肪酸としては、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等を挙げることができる。脂肪酸塩としては、例えば前記の脂肪酸とナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との塩等を挙げることができる。シリコン系化合物としては、例えばビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。エポキシ系化合物としては、例えば β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメチルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0073】水酸化マグネシウムの被覆は、公知の方法に従い行うことができる。例えば上記脂肪酸等をメタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の有機溶媒に溶解した後、水酸化マグネシウムを加え、攪拌、混合し、次いで γ 過、洗浄後、温風乾燥器中にて乾燥すればよい。水酸化マグネシウムの被覆は、一部被覆及び全面被覆のいずれであってもよいが、全面被覆であるのが望ましい。

【0074】本発明で用いられる水酸化マグネシウムは、例えば協和化学工業(株)から商品名「KISUM A 120、5A、5B、5E及び5J」で、馬居化成工業(株)から商品名「水酸化マグネシウム1、2A及び2B」で、それぞれ市販されている。

【0075】本発明の樹脂組成物において、水酸化マグネシウムの配合量は、芳香族ポリアミド樹脂100重量部に対して1~60重量部、好ましくは5~40重量部とする。1重量部未満では、樹脂成形物が燃焼する際のドリップを防止効果が不十分になる。一方、60重量部を超えると、得られる樹脂成形物の機械物性が低下する。

【0076】その他の添加剤

本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、樹脂の難燃化分野において従来から常用される無機充填剤を配合することができる。このような無機充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム等を挙げることができる。これらの無機充填剤は1種又は2種以上を

使用できる。

【0077】更に本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、樹脂の難燃化分野において従来から常用される無機充填剤以外の各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、架橋ホスファゼン化合物以外の難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、上記以外の充填剤、相溶化剤等を挙げることができる。これらの添加剤は1種又は2種以上を適宜組合せて使用できる。

【0078】難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物の製造
本発明の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物は、上記必須成分及び必要によりその他の添加剤を公知の方法に従って混合、混練することによって製造できる。例えば、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等にて、芳香族ポリアミド樹脂を溶解し、これに架橋ホスファゼン化合物、無機繊維状物質、水酸化マグネシウム及び必要に応じて他の添加剤を加え、混練すればよい。また、芳香族ポリアミド樹脂、無機繊維状物質、水酸化マグネシウム及び必要に応じて他の添加剤をドライブレンドし、得られる混合物を押出機や混練機等で溶解し、これに架橋ホスファゼン化合物を加えて混練してもよい。

【0079】難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体の製造
本発明の難燃性樹脂組成物を成形することにより、難燃性樹脂成形体を得ることができる。例えば、射出成形、押出成形（シート押出、異形押出成形を含む）、真空成形、ブロー成形、発泡成形、射出プレス成形、ガス注入成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

【0080】難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物及び成形体の用途

このようにして得られる本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の幅広い産業分野に使用できる。

【0081】より具体的には、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、MD

プレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイ等のAV機器、コネクター、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に使用される。

【0082】また、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コンパチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーベット、マット、サンバイザー、ホイルカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーベット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材料や、衣類、カーテン、シート、合板、合繊維、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、鞆、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器等の生活・スポーツ用品の各種用途に使用される。

【0083】

【実施例】以下に合成例、参考例、実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。以下において、「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。また、「-Ph」及び「-Ph-」とあるのは、それぞれ「フェニル基」及び「フェニレン基」を意味する。

【0084】合成例1（p-フェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成）

フェノール103.5g（1.1モル）、水酸化ナトリウム44.0g（1.1モル）、水50g及びトルエン500mlの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

【0085】前記反応と並行し、2リットル四つ口フラスコにハイドロキノン16.5g（0.15モル）、フェノール94.1g（1.0モル）、水酸化リチウム31.1g（1.3モル）、水52g及びトルエン600mlを入れ、この混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体6.2%、4量体1.2%、5量体及び6量体1.1%、7量体3%、8量体以上1.2%の混合体）1.0ユニットモル（115.9g）を含む20%クロロベンゼン溶液580gを、攪拌下30℃以下で滴下した後、110℃で3時間攪拌した。次に、この反応液に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、攪拌下に110℃で4時間反応を継続した。

【0086】反応終了後、反応混合物を3%水酸化ナト

リウム水溶液1.0リットルで3回洗浄し、次に、水1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を80℃、400Paの圧力下に11時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末211gを得た。

【0087】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.04%、重量平均分子量(Mw)1100(ポリスチレン換算、GPC分析)であり、リン含有率及びCHN元素分析値より組成は、ほぼ $[N=P(-O-p-Ph-O-)]_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}$ であることが判明した。

【0088】TG/DTA分析(熱重量分析)では明確な融点は示さず、分解開始温度は306℃、5%重量減少温度は311℃であった。

【0089】また、アセチル化法によって残存水酸基の定量を行った結果、検出限界(サンプル1g当りのヒドロキシ当量として 1×10^{-6} 当量/g)以下であった。

【0090】参考例1

比較例で使用する、ハロゲンを含まないリン酸エステル系難燃剤、レゾルシノールービス(ジフェニルホスフェート): $(C_6H_5O)_2P(=O)OC_6H_4OP(=O)(C_6H_5O)_2$ を次のようにして合成した。

【0091】2リットル四つ口フラスコに、フェノール180.5g(1.92モル)、塩化マグネシウム1.4g(0.02モル)及びキシレン19.2gを入れ、加熱混合した。反応液の温度が120℃に達した時点で、反応液にオキシ塩化リン147.2g(1.0モル)を約2時間かけて添加した。この際に発生する塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加終了後、反応液の温度を2時間かけて徐々に180℃まで昇温し、反応を完結した。

【0092】この反応液に、レゾルシン52.8g(0.53モル)及び塩化アルミニウム1.4g(0.01モル)を加えて加熱混合し、反応温度を2時間かけて徐々に180℃まで昇温した。更に同温度にて2時間攪拌後、26700Paの減圧下に更に2時間攪拌を行い、反応を完結した。

【0093】得られた反応混合物にキシレン330g及び10%塩酸33gを添加し、攪拌して残存する触媒を除去し、更に4%食塩水99gで洗浄した。得られた有機層から、減圧下でキシレンを除去し、目的化合物を油状物として得た。収率99.2%。

【0094】合成例2(2,2'-ビス(p-オキシフェニル)イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール65.9g(0.7モル)及びトルエン500mlを1リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属ナトリウム0.65グラム原子14.9gを細かく裁断して投入した。投入終了後77~113℃で金属ナトリウムが完全に消失す

るまで8時間攪拌を続けた。

【0095】前記反応と並行し、ビスフェノール-A 57.1g(0.25モル)、フェノール103.5g(1.1モル)及びテトラヒドロフラン(THF)800mlを3リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属リチウム1.6グラム原子11.1gを細かく裁断して投入した。投入終了後61~68℃で金属リチウムが完全に消失するまで8時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロロホスファゼンオリゴマー(3量体75%、4量体17%、5量体及び6量体6%、7量体1%、8量体以上1%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を含む37%クロロベンゼン溶液313gを攪拌下、内部の液温を20℃以下に保ちつつ1時間かけて滴下した後、80℃で2時間攪拌した。次いで攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、別途調製したナトリウムフェノレート溶液を1時間かけて添加した後、80℃で5時間攪拌した。

【0096】反応終了後、反応混合物を濃縮してTHFを除去し、新たにトルエン1リットルを添加した。このトルエン溶液を2%NaOH 1リットルで3回洗浄し、次に水1リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下に濃縮した。得られた生成物を80℃、400Pa以下で11時間加熱真空乾燥して、架橋フェノキシホスファゼンの白色粉末229gを得た。

【0097】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.07%、重量平均分子量(Mw)1130(ポリスチレン換算)であり、燐含有率及びCHN元素分析値により、組成はほぼ $[N=P(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-)]_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}$ と決定した。

TG/DTA分析; 明確な融点は示さず、分解開始温度: 308℃、5%重量減少温度: 313℃
残存水酸基量: 検出限界(サンプル1g当りのヒドロキシ当量として 1×10^{-6} 当量/g)以下(アセチル化法)。

【0098】合成例3(4,4'-スルホニルジフェニレン基(ビスフェノール-S残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール103.5g(1.1モル)及びTHF 500mlを1リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属ナトリウム1.1グラム原子25.3gを細かく裁断して投入した。投入終了後65~72℃で金属ナトリウムが完全に消失するまで5時間攪拌を続けた。

【0099】前記反応と並行し、1リットル四つ口フラスコ中で、フェノール94.1g(1.0モル)及びビスフェノール-S 87.5g(0.35モル)をTHF 500mlに溶解し、この溶液に25℃以下で金属ナトリウム1.05g原子の碎片24.1gを投入し、投入終了後1時間かけて61℃まで昇温し、更に61~6

8℃で6時間撹拌を続け、ナトリウムフェノレート溶液を調製した。この溶液をジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体62%、4量体12%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体）1.0ユニットモル（115.9g）を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25℃以下の冷却・撹拌下で滴下後、71~73℃で3時間撹拌した。次に、この反応液に、先に調製したナトリウムフェノレート溶液を滴下した後、撹拌下に71~73℃で3時間反応を継続した。

【0100】反応終了後、反応混合物を濃縮し、濃縮物をクロルベンゼン500mlに再溶解した後、5%NaOH水洗浄を3回、5%硫酸洗浄を1回、5%重曹水洗浄を1回、水洗を3回行った後、洗浄液を濃縮乾固し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色粉末216gを得た。

【0101】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.05%、重量平均分子量（Mw）1030（ポリスチレン換算）であり、燐含有率及びCHN元素分析値により、組成はほぼ $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}]$ と決定した。

TG/DTA分析；融解温度 T_m ：103℃、分解開始温度：321℃、5%重量減少温度：332℃

残存水酸基量：検出限界（サンプル1g当りのヒドロキシ当量として 1×10^{-6} 当量/g）以下（アセチル化法）。

【0102】合成例4（ $[-HN-p-Ph-CH_2-p-Ph-NH-OC-(CH_2)_8-CO-]$ の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドの合成）

窒素導入管及び減圧用コック付きオートクレーブ中で、4,4'-ジアミノジフェニルメタン991g（5.0モル）とセバシン酸1062g（5.25モル）との混合物を、窒素気流下285℃に加熱し、熔融した。次いで、オートクレーブの内部圧を1333Paに減圧し、更に熔融状態を1時間保持した後、再び窒素気流下、常圧常温まで冷却し、目的の芳香族ポリアミドを製造した。

【0103】得られた芳香族ポリアミドの固有粘度は0.70~0.92dl/gであった（5%の塩化リチウムを含むN,N-ジメチルアセトアミド中、0.5g/dlの濃度、30℃で測定）。

【0104】合成例5（ $[-HN-(CH_2)_6-NH-OC-p-Ph-CO-]$ の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドの合成）

4,4'-ジアミノジフェニルメタン及びセバシン酸に代えて、同モル量のヘキサメチレンジアミン及びテレフタル酸を用いる以外は、合成例4と同様に操作し、目的の芳香族ポリアミドを製造した。

【0105】得られた芳香族ポリアミドの固有粘度は0.69~0.87dl/gであった（5%の塩化リチ

ウムを含むN,N-ジメチルアセトアミド中、0.5g/dlの濃度、30℃で測定）。

【0106】合成例6（ $[-HN-(CH_2)_6-NH-OC-m-Ph-CO-]$ の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドの合成）

テレフタル酸に代えて同モル量のイソフタル酸を使用する以外は、合成例5と同様に操作し、目的の芳香族ポリアミドを製造した。

【0107】得られた芳香族ポリアミドの固有粘度は0.65~0.84dl/gであった（5%の塩化リチウムを含むN,N-ジメチルアセトアミド中、0.5g/dlの濃度、30℃で測定）。

【0108】合成例7（ $[-OC-p-Ph-NH-]_{0.6}[-OC-m-Ph-COO-(CH_2)_2-O-]_{0.4}]$ の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドの合成）

p-アセトアミド安息香酸895g（5.0モル）とポリ（エチレンイソフタレート）（固有粘度0.56）640g（3.33モル）との混合物を20メッシュ以下の粒状に粉碎し、得られる粉碎物を減圧コック付きオートクレーブに入れ、13.3Paの減圧下で、180℃で1時間、220℃で3時間、230℃で10時間加熱した後、室温まで冷却し、目的の芳香族ポリアミドを製造した。

【0109】得られた芳香族ポリアミドの固有粘度は0.57~0.68dl/gであった（フェノール/テトラクロロエタン=60/40（v/v）の混合溶媒中、0.5g/dlの濃度、25℃で測定）。

【0110】実施例1

合成例4で得られた芳香族ポリアミド樹脂100部を熱風循環式乾燥器（タバイエスベック（株）製のPerfect Oven Original-PH200）にて120℃で12時間乾燥した後、これに無機繊維状物質10部及び水酸化マグネシウム10部を混合した。この混合物を粉体供給機（商品名：Accurate-Model-100、（株）クラマエンジニアリング製）より二軸押出機（商品名：SI-KRC、25mmニーダー、栗本鉄工所（株）製）に供給し、スクリュウ温度240~270℃で混練、熔融した後、スクリュウ中央部分より難燃剤（架橋ホスファゼン化合物）15部又は20部を添加し、更に混練、熔融した。得られた熔融物をベレタイザー（商品名：Model-C-3、エンブラ産業（株）製）に供給し、12種の本発明難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物のベレットを製造した。より具体的な組成を下記表1に示す。

【0111】尚、架橋ホスファゼン化合物としては合成例1~3で得られた架橋ホスファゼン化合物を用いた。また、無機繊維状物質及び水酸化マグネシウムとしては、次のものを用いた。

【0112】繊維状チタン酸カリウム：商品名「ティスモN-102」、大塚化学（株）製、平均繊維径0.4

μm 、平均繊維長 $15\mu\text{m}$ 、アスペクト比10以上、 $\text{pH}9.5$ 、以下「TISMO」という。

【0113】繊維状珪酸カルシウム：商品名「バイスタル」、大塚化学（株）製、平均繊維径 $0.4\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $28\mu\text{m}$ 、アスペクト比7以上、 $\text{pH}9.5$ 、以下「WN」という。

【0114】繊維状ホウ酸マグネシウム：商品名「PGM」、大塚化学（株）製、平均繊維径 $0.4\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $15\mu\text{m}$ 、アスペクト比10以上、 $\text{pH}9.0$ 、以下「PGM」という。

【0115】水酸化マグネシウム：商品名「KISUM A 120」、協和化学工業（株）製、揮発分含量（1

$20^{\circ}\text{C} \cdot 1\text{時間}$ ） 0.1% 、平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 、比表面積（BET法） $5\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子表面無被覆品。

【0116】比較例1

無機繊維状物質又は水酸化マグネシウムを使用しないか、或いは架橋ホスファゼン化合物に代えて参考例1で得られたレゾルシノールービス（ジフェニルホスフェート）を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、5種の芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを製造した。より具体的な組成を下記表1に示す。

【0117】

【表1】

	No.	芳香族ポリアミド (配合量、部)	難燃剤 (配合量、部)	無機繊維状物質 (配合量、部)	水酸化マグネシウム 配合量、部
実 施 例 1	1	合成例4 (100)	合成例1 (20)	TISMO (10)	10
	2	合成例4 (100)	合成例1 (15)	TISMO (10)	10
	3	合成例4 (100)	合成例2 (20)	TISMO (10)	10
	4	合成例4 (100)	合成例3 (20)	TISMO (10)	10
	5	合成例4 (100)	合成例1 (20)	WN (10)	10
	6	合成例4 (100)	合成例2 (20)	WN (10)	10
	7	合成例4 (100)	合成例2 (15)	WN (10)	10
	8	合成例4 (100)	合成例3 (20)	WN (10)	10
	9	合成例4 (100)	合成例1 (20)	PGM (10)	10
	10	合成例4 (100)	合成例2 (20)	PGM (10)	10
	11	合成例4 (100)	合成例3 (20)	PGM (10)	10
	12	合成例4 (100)	合成例3 (15)	PGM (10)	10
比 較 例 1	1	合成例4 (100)	合成例1 (20)	—	10
	2	合成例4 (100)	合成例1 (20)	WN (10)	0
	3	合成例4 (100)	参考例1 (20)	TISMO (10)	10
	4	合成例4 (100)	参考例1 (20)	WN (10)	10
	5	合成例4 (100)	参考例1 (20)	PGM (10)	10

【0118】実施例2～4

芳香族ポリアミドとして、合成例4で得られた芳香族ポリアミドに代えて合成例5で得られた芳香族ポリアミド（実施例2）、合成例6で得られた芳香族ポリアミド（実施例3）又は合成例7で得られた芳香族ポリアミド（実施例4）を使用する以外は、実施例1と同様にし、各実施例につき各々12種の本発明難燃性ポリアミド樹脂組成物のペレットを製造した。

【0119】比較例2～4

芳香族ポリアミドとして、合成例4で得られた芳香族ポリアミドに代えて合成例5で得られた芳香族ポリアミド（比較例2）、合成例6で得られた芳香族ポリアミド（比較例3）又は合成例7で得られた芳香族ポリアミド（比較例4）を使用する以外は、比較例1と同様にし、各比較例につき各々5種のポリアミド樹脂組成物のペレットを製造した。

【0120】試験例1

実施例1～4及び比較例1～4で得られた各ポリアミド樹脂組成物のペレットについて、下記の試験を実施した。

【0121】1. 難燃性試験：UL-94の試験法（Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL94, Fourth Edition）に基づき、厚さ $1/16$ インチ、長さ5イ

ンチ、幅 0.5 インチの試験片（ペレットからの試験片の作成は、下記5. の加工性のところで述べるのと同じ条件下に行った）を用いて評価試験を実施した。評価基準を以下に示す。

【0122】V-0：下記（A）～（E）の条件を全て満たす。

（A）1セット5個のどの試験片も接炎後のフレイミング（炎をあげて燃え続ける）は10秒以下。

（B）1セット5個の試験片に2回ずつ、合計10回の接炎後のフレイミング合計は50秒以内。

（C）1セット5個のどの試験片もクランプまでフレイミングしない。

（D）1セット5個のどの試験片も305mm下の綿を発火するフレイミング粒を滴下しない。

（E）1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、グロウイング（残じん：炎をあげて燃えないが、赤熱した火種として残る）は30秒以内。

【0123】V-1：下記（A）～（E）の条件を全て満たす。

（A）1セット5個のどの試験片も接炎後のフレイミングは30秒以内。

（B）1セット5個の試験片に2回ずつ、合計10回の接炎後のフレイミング合計は250秒以内。

（C）及び（D）はV-0に同じ。

(E) 1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、グロウイングは60秒以内。

【0124】V-2: 下記(A)～(E)の条件を全て満たす。

(A) (B) (C) (E)はV-1に同じ。

(D) 1セット5個の試験片のうち一つ以上が305mm下の綿を発火するフレイミング粒を滴下する。

【0125】HB: 水平試験で1セット3個のどの試験片も接炎後101.6mm標線まで燃えない。

【0126】2. 平均燃焼時間: 1セット5個の試験片を接炎2回、合計10回接炎後のフレイミングの合計時間を10で除した値を平均燃焼時間とした。

【0127】3. ドリップの有無: 上記1.の難燃性試験時、綿を発火するフレイミング粒(ドリップ)の有無を目視で判定した。

【0128】4. 熔融混練押出状態: 難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物の熔融混練押出し時の状態を観察し、次の基準で判定した。

良好; スtrandが安定して一定の太さで引ける。

不良; スtrandが不安定で、引き取り時に太さが変化し、折れ易く、しばしば切断する。

【0129】5. 加工性: 難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを熱風循環式乾燥器中にて120℃で12時間乾燥した後、射出成形機(商品名: MINIMAT-26/15B、住友重機械工業(株)製)を用い、シリンダー温度220～280℃、金型温度50～90℃で、上記1. 難燃性試験の試験片を射出成形する際の状態を観察し、次の基準で判定した。

良好; ペレットを容易に供給でき、得られる試験片の表面が安定して滑らかである。

不良; ペレットが供給スクリュウで滑り易く、得られる試験片の表面が荒れている。

【0130】6. 色相: 添加剤を配合しない樹脂を基準にして目視により判定した。

【0131】結果を表2～表5に示す。

【0132】

【表2】

	No.	難燃性能			成形加工性能		
		難燃性	平均燃焼時間(秒)	ドリップの有無	混練押出状態	試験片加工性	試験片色相
実施例1	1	V-0	2.0	無	良好	良好	薄黄白色
	2	V-0	5.1	無	良好	良好	薄黄白色
	3	V-0	4.0	無	良好	良好	薄黄白色
	4	V-0	3.1	無	良好	良好	灰色
	5	V-0	5.0	無	良好	良好	灰色
	6	V-0	3.6	無	良好	良好	灰色
	7	V-0	8.1	無	良好	良好	薄黄白色
	8	V-0	4.4	無	良好	良好	薄黄白色
	9	V-0	1.0	無	良好	良好	薄黄白色
	10	V-0	1.5	無	良好	良好	薄黄白色
	11	V-0	1.0	無	良好	良好	薄黄白色
	12	V-0	7.7	無	良好	良好	薄黄白色
比較例1	1	HB	—	有	不良	不良	灰色
	2	HB	—	有	不良	不良	灰色
	3	V-2	8.2	有	不良	不良	灰色
	4	V-2	6.9	有	不良	不良	灰色
	5	V-2	11.0	有	不良	不良	灰色

【0133】

【表3】

	No.	難燃性能			成形加工性能		
		難燃性	平均燃焼時間(秒)	ドリップの有無	混練押出状態	試験片加工性	試験片色相
実施例2	1	V-0	5.0	無	良好	良好	灰色
	2	V-0	6.3	無	良好	良好	薄黄白色
	3	V-0	1.0	無	良好	良好	薄黄白色
	4	V-0	1.5	無	良好	良好	薄黄白色
	5	V-0	4.0	無	良好	良好	薄黄白色
	6	V-0	3.6	無	良好	良好	灰色
	7	V-0	5.9	無	良好	良好	薄黄白色
	8	V-0	4.4	無	良好	良好	灰色
	9	V-0	1.0	無	良好	良好	薄黄白色
	10	V-0	1.5	無	良好	良好	薄黄白色
	11	V-0	1.9	無	良好	良好	薄黄白色
	12	V-0	9.5	無	良好	良好	薄黄白色
比較例2	1	HB	—	有	不良	不良	灰色
	2	V-2	19.2	有	不良	不良	灰色
	3	V-2	9.9	有	不良	不良	灰色
	4	V-2	7.0	有	不良	不良	灰色
	5	V-2	18.5	有	不良	不良	灰色

【0134】

【表4】

	No.	燃 燒 性 能			成 形 加 工 性 能		
		難燃性	平均燃焼時間 (秒)	ドリップの有無	混練押出状態	試験片加工性	試験片色相
実 施 例 3	1	V-0	3.6	無	良好	良好	薄黄白色
	2	V-0	6.4	無	良好	良好	灰 色
	3	V-0	4.9	無	良好	良好	薄黄白色
	4	V-0	2.4	無	良好	良好	灰 色
	5	V-0	5.1	無	良好	良好	灰 色
	6	V-0	3.3	無	良好	良好	灰 色
	7	V-0	8.0	無	良好	良好	灰 色
	8	V-0	4.1	無	良好	良好	灰 色
	9	V-0	2.2	無	良好	良好	灰 色
	10	V-0	3.0	無	良好	良好	灰 色
	11	V-0	2.1	無	良好	良好	薄黄白色
	12	V-0	9.1	無	良好	良好	薄黄白色
比 較 例 3	1	HB	-	有	不良	不良	灰 色
	2	V-2	15.0	有	不良	不良	灰 色
	3	V-2	12.3	有	不良	不良	灰 色
	4	V-2	10.1	有	不良	不良	灰 色
	5	V-2	13.2	有	不良	不良	灰 色

【0135】

【表5】

	No.	燃 燒 性 能			成 形 加 工 性 能		
		難燃性	平均燃焼時間 (秒)	ドリップの有無	混練押出状態	試験片加工性	試験片色相
実 施 例 4	1	V-0	2.8	無	良好	良好	薄黄白色
	2	V-0	8.1	無	良好	良好	薄黄白色
	3	V-0	3.5	無	良好	良好	薄黄白色
	4	V-0	6.0	無	良好	良好	薄黄白色
	5	V-0	4.9	無	良好	良好	薄黄白色
	6	V-0	3.7	無	良好	良好	灰 色
	7	V-0	7.4	無	良好	良好	薄黄白色
	8	V-0	5.1	無	良好	良好	灰 色
	9	V-0	2.1	無	良好	良好	灰 色
	10	V-0	1.6	無	良好	良好	灰 色
	11	V-0	1.2	無	良好	良好	薄黄白色
	12	V-0	6.0	無	良好	良好	薄黄白色
比 較 例 4	1	HB	-	有	不良	不良	灰 色
	2	HB	-	有	不良	不良	灰 色
	3	V-2	9.0	有	不良	不良	灰 色
	4	V-2	7.6	有	不良	不良	灰 色
	5	V-2	18.8	有	不良	不良	灰 色

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月10日(2000.7.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

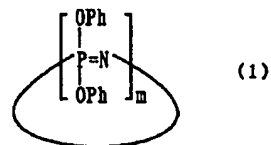
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

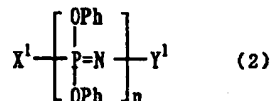
【請求項1】 (a)芳香族ポリアミド樹脂100重量部に、(b)一般式(1)

【化1】



〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)

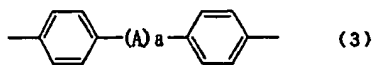
【化2】



〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)O

Phを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10000の整数を示す。Phは前記に同じ。)で表される鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)

【化3】



〔式中Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(i)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(ii)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且

つ(iii)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物0.1～100重量部、(c)無機繊維状物質1～60重量部及び(d)水酸化マグネシウム1～60重量部を配合してなる難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】無機繊維状物質が、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム、繊維状石膏、繊維状珪酸アルミニウム、繊維状珪酸カルシウム、繊維状炭化珪素、繊維状炭化チタン、繊維状窒化珪素、繊維状窒化チタン、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維、ジルコニア繊維、ガラス繊維及び石英繊維から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の難燃性芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性芳香族ポリアミド樹脂成形体。

フロントページの続き

(72)発明者 亀島 隆
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
(72)発明者 西岡 洋一
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
(72)発明者 高瀬 裕行
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

Fターム(参考) 4J002 CL031 CL061 CL081 CM021
CM031 CM041 CN051 CN061
CQ012 DA016 DB016 DE076
DE077 DE096 DE106 DE136
DE146 DE186 DF016 DG056
DJ006 DJ016 DK006 DL006
FA046 FB107 FB137 FB147
FB237 FD016 FD132 FD137